

Rec'd PCT/PTO 28 SEP 2004

PCT/JP03/04025

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

0/509550
28.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 9月30日

出願番号
Application Number:

特願2002-286210

[ST.10/C]:

[JP2002-286210]

出願人
Applicant(s):

日本ケミコン株式会社

REC'D 23 MAY 2003

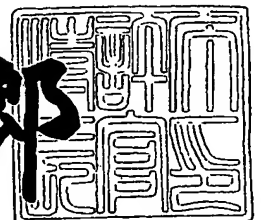
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3033943

【書類名】 特許願

【整理番号】 KU0133

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/24

【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

 【氏名】 福井 典仁

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

 【氏名】 吉澤 篤志

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内

 【氏名】 伊東 英彦

【特許出願人】

 【識別番号】 000228578

 【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100081961

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 木内 光春

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 013538

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

※ 1 4 7 し

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子に、重合性モノマーと酸化剤とを含浸して導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記セパレータとして、ビニル基を有する化合物をバインダーとして 10 wt % 以上含むセパレータを用い、前記重合性モノマーと酸化剤を含浸する前に、所定のカップリング剤をコンデンサ素子内に含有させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 2】 前記カップリング剤をコンデンサ素子内に含有させる前に、ホウ酸化合物をコンデンサ素子内に含有させることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 3】 前記ビニル基を有する化合物が、ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 4】 前記カップリング剤が、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤から選択される 1 又は 2 以上のカップリング剤であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 5】 前記重合性モノマーが、チオフェン誘導体であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項 6】 前記チオフェン誘導体が、3, 4-エチレンジオキシチオフェンであることを特徴とする請求項 5 に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサの製造方法に係り、特に、ESR の低減と、静

電容量の向上及び耐電圧の向上を図ることができる固体電解コンデンサの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして誘電体を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

【0003】

この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

【0004】

また、固体電解コンデンサに用いられる固体電解質としては、二酸化マンガンの7、7、8、8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体が知られているが、近年、反応速度が緩やかで、かつ陽極電極の酸化皮膜層との密着性に優れたポリエチレンジオキシチオフエン(以下、PEDTと記す)等の導電性ポリマーに着目した技術(特許文献1参照)が存在している。

【0005】

このような巻回型のコンデンサ素子にPEDT等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を形成するタイプの固体電解コンデンサは、以下のようにして作製される。まず、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔の表面を塩化物水溶液

中での電気化学的なエッチング処理により粗面化して、多数のエッチングピットを形成した後、ホウ酸アンモニウム等の水溶液中で電圧を印加して誘電体となる酸化皮膜層を形成する（化成）。陽極箔と同様に、陰極箔もアルミニウム等の弁作用金属からなるが、その表面にはエッチング処理を施すのみである。

【0006】

このようにして表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔とエッチングピットのみが形成された陰極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成する。続いて、修復化成を施したコンデンサ素子に、3, 4-エチレンジオキシチオフエン（以下、EDTと記す）等の重合性モノマーと酸化剤溶液をそれぞれ吐出し、あるいは両者の混合液に浸漬して、コンデンサ素子内で重合反応を促進し、PEDT等の導電性ポリマーからなる固体電解質層を生成する。その後、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納して固体電解コンデンサを作成する。

【0007】

【特許文献1】

特開平2-15611号公報

【特許文献2】

特開2001-102259号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような方法によって作製された固体電解コンデンサにおいては、静電容量及びESRが未だ十分ではなかった。そこで、このような問題点を解決すべく、本出願人は、コンデンサ素子内にポリビニルアルコール（以下、PVAと記す）を存在させることによって、ESRの低減と静電容量の向上を可能とした発明についてすでに出願している（特許文献2参照）。しかしながら、この方法では、コンデンサ素子内にPVAを存在させる方法によって得られる特性がばらつき、また、得られる特性も十分でないという問題点があった。

【0009】

また、近年、上述したような固体電解コンデンサが車載用として用いられるよ

うになってきている。通常、車載用回路の駆動電圧は12Vであり、固体電解コンデンサには25Vの高耐電圧が要求される。しかしながら、上述したような従来の製造方法によりこのような高耐電圧品を製造した場合、エージング工程でショートが発生する割合が高く、歩留まりが低いという欠点があった。

【0010】

また、近年、環境問題から高融点の鉛フリー半田が用いられるようになり、半田リフロー温度が200～220℃から230～270℃へとさらに高温化している。このような高温下におかれる半田リフローを行うと、電解質層の熱劣化又は結晶化によるものと思われるが、耐電圧が低下するという問題点があった。

なお、このような問題点は、重合性モノマーとしてEDTを用いた場合に限らず、他のチオフェン誘導体、ピロール、アニリン等を用いた場合にも同様に生じていた。

【0011】

本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その目的は、ESRの低減と、静電容量の向上及び耐電圧の向上を図ることができる固体電解コンデンサの製造方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく、ESRの低減と、静電容量の向上及び耐電圧の向上を図ることができる固体電解コンデンサの製造方法を提供すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、セパレータとして、ビニル基を有する化合物をバインダーとして10wt%以上含むセパレータを用い、重合性モノマーと酸化剤を含浸する前に、所定のカップリング剤をコンデンサ素子内に含有させることにより、上記の目的を達成することができることが分かった。

【0013】

(固体電解コンデンサの製造方法)

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は以下の通りである。すなわち、表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔を、ビニル基を有する化合物をバ

インダーとして10wt%以上含むセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に修復化成を施す。そして、所定のカップリング剤を含有させた後、このコンデンサ素子を重合性モノマーと酸化剤の混合液に浸漬し、コンデンサ素子内で導電性ポリマーの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成する。そして、このコンデンサ素子を外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した後、エージングを行い、固体電解コンデンサを形成する。

なお、カップリング剤を含有させる前に、ホウ酸化合物を含有させると、さらに好適である。

【0014】

(セパレータ)

通常、合成繊維を主体とする固体電解コンデンサ用セパレータは、合成繊維とこれらを接合するバインダーから構成されている。このバインダーとしては、合成樹脂そのものを用いたり、合成樹脂を繊維状にして、セパレータの作成工程で溶融させて主体繊維を接合させている。本発明においては、バインダーとしてビニル基を有する化合物を用いたセパレータを用いる。

ここで、ビニル基を有する化合物としては、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等を用いることができるが、なかでもPVAがより好ましい。

【0015】

なお、セパレータの主体繊維としては、耐熱性に優れたポリエステル繊維又はナイロン繊維等の合成繊維を用いると、耐熱性が向上するので好適である。また、セパレータに対するビニル基を有する化合物からなるバインダーの含有量は、10wt%以上であることが好ましい。10wt%未満であると十分な効果が得られない。

【0016】

(カップリング剤)

カップリング剤としては、以下のシランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤を用いることができ、これらの中から選択され

た1又は2以上のカップリング剤を用いることができる。

また、これらのカップリング剤をコンデンサ素子内に含有させる方法としては、修復化成後、0.1～5%、好ましくは0.5～3%のカップリング剤の水溶液にコンデンサ素子を数分間浸漬し、引き上げた後、50～100℃で乾燥する方法が用いられる。

【0017】

上記シランカップリング剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニル(βメトキシシラン)ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0018】

また、チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロフォスファイト)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホンチタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネートが挙げられる。

【0019】

さらに、アルミニウムカップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウ

ムジソプロピレートが挙げられる。

【0020】

(ホウ酸化合物)

ホウ酸化合物としては、ホウ酸、ホウ砂、ホウ酸のアンモニウム塩、金属塩等のホウ酸塩、ホウ酸トリエチル等のホウ酸エステル等を用いることができるが、なかでも、ホウ酸を用いることが望ましい。

【0021】

また、これらホウ酸化合物の溶媒としては、これらの化合物が溶解するものであれば良く、主として水、グリセリン等を用いることができる。また、ホウ酸化合物溶液の濃度は、0.1wt%～10wt%が好ましく、より好ましくは3wt%～7wt%である。ホウ酸化合物溶液の濃度がこの範囲外の場合、効果が低下した。その理由は、ホウ酸化合物溶液の濃度が0.1wt%未満では、溶液中のホウ酸化合物が少ないため、形成される結合体の量が十分ではなく、一方、10wt%を越えると、理由は定かではないが、結合体を形成した後の余剰のホウ酸が悪影響を及ぼして、ESRが上昇するからである。

【0022】

また、上記ホウ酸化合物をコンデンサ素子内に含有させる方法としては、コンデンサ素子をホウ酸化合物の溶液に浸漬する方法、または、ホウ酸化合物の溶液をコンデンサ素子に吐出する方法を用いることができる。

【0023】

また、ホウ酸化合物をコンデンサ素子内に含有させた後、加熱処理すると初期特性が向上することが分かった。その理由は、セパレータに含まれるビニル基を有する化合物がコンデンサ素子内に溶出し、その末端基の疎水性が増すことにより、酸化皮膜と固体電解質の密着性が向上するためと考えられる。また、この加熱温度は120～250℃が好ましく、より好ましくは150～200℃である。加熱温度がこの範囲外の場合、効果が低下した。その理由は、加熱温度が120℃未満では、ビニル基を有する化合物の末端基の疎水化等の反応が十分に進行せず、一方、250℃を越えると、ビニル基を有する化合物の熱劣化が起こって効果が低減するためであると考えられる。

【0024】

(EDT及び酸化剤)

重合性モノマーとしてEDTを用いた場合、コンデンサ素子に含浸するEDTとしては、EDTモノマーを用いることができるが、EDTと揮発性溶媒とを1:0~1:3の体積比で混合したモノマー溶液を用いることもできる。

前記揮発性溶媒としては、ペンタン等の炭化水素類、~~テトラ~~ヒドロフラン等のエーテル類、ギ酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類、アセトニトリル等の窒素化合物等を用いることができるが、なかでも、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。

【0025】

また、酸化剤としては、エタノールに溶解したパラトルエンスルホン酸第二鉄、過ヨウ素酸もしくはヨウ素酸の水溶液を用いることができ、酸化剤の溶媒に対する濃度は40~65wt%が好ましく、45~57wt%がより好ましい。酸化剤の溶媒に対する濃度が高い程、ESRは低減する。なお、酸化剤の溶媒としては、上記モノマー溶液に用いた揮発性溶媒を用いることができ、なかでもエタノールが好適である。酸化剤の溶媒としてエタノールが好適であるのは、蒸気圧が低いため蒸発しやすく、残存する量が少ないためであると考えられる。

【0026】

(修復化成の化成液)

修復化成の化成液としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸系の化成液、ホウ酸アンモニウム等のホウ酸系の化成液、アジピン酸アンモニウム等のアジピン酸系の化成液を用いることができるが、なかでも、リン酸二水素アンモニウムを用いることが望ましい。また、浸漬時間は、5~120分が望ましい。

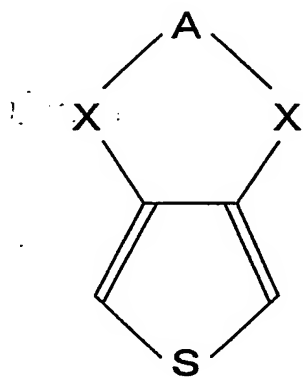
【0027】

(他の重合性モノマー)

本発明に用いられる重合性モノマーとしては、上記EDTの他に、EDT以外のチオフェン誘導体、アニリン、ピロール、フラン、アセチレンまたはそれらの誘導体であって、所定の酸化剤により酸化重合され、導電性ポリマーを形成する

ものであれば適用することができる。なお、チオフェン誘導体としては、下記の構造式のものを用いることができる。

【化1】



XはO又はS

XがOのとき、Aはアルキレン、又はポリオキシアルキレン

Xの少なくとも一方がSのとき:

Aはアルキレン、ポリオキシアルキレン、
置換アルキレン、置換ポリオキシアルキレン

ここで、置換基はアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基

【0028】

(作用・効果)

本願の構成でESRの低減と静電容量の向上及び耐電圧の向上が得られる理由は、修復化成中に溶解したPVAが誘電体皮膜に付着し、その後にカップリング剤を含有させた後、PEDTを形成すると、PVAとPEDTとの接着性が増して、静電容量及びESRが向上する。

【0029】

さらに、修復化成中にセパレータからPVAが溶解してセパレータの空隙が増すので、セパレータのPEDTの保持量が増してESRが低減する。また、誘電体皮膜に付着したPVAがPEDT中に残存する酸化剤の誘電体皮膜へのアタックを低減して、耐電圧が上昇する。

さらに、ホウ酸を含有させると、PVAの表面にホウ酸との結合体を形成してカップリング剤との相乗作用でさらにPEDTとの接着性が増すものと思われる。なお、PVAの含有量が10wt%未満だとこれらの効果が低減する。

【0030】

【実施例】

続いて、以下のようにして製造した実施例及び従来例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

（実施例1）

PET繊維を主体繊維とし、PVAをバインダーとして10wt%以上含有するセパレータを用い、以下のようにして固体電解コンデンサを作成した。表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔に電極引き出し手段を接続し、両電極箔を上記のセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成した。そして、このコンデンサ素子をリン酸二水素アンモニウム水溶液に40分間浸漬して修復化成を行った。修復化成後、このコンデンサ素子を100℃で乾燥した後、5wt%ホウ酸水溶液に常温で数分間浸漬し、150℃で1時間乾燥をおこなった。また、1wt%N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメトキシシラン水溶液に常温で1分間浸漬し、80℃で1時間乾燥を行った。

一方、所定の容器に、EDTと45%のパラトルエンスルホン酸第二鉄のエタノール溶液を混合し、コンデンサ素子を上記混合液に10秒間浸漬し、120℃、60分加熱して、コンデンサ素子内でPEDTの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成した。そして、このコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した。その後、150℃、120分、5.2Vの電圧印加によってエージングを行い、固体電解コンデンサを形成した。なお、この固体電解コンデンサの定格電圧は2.5WV、定格容量は180μFである。

【0031】

（実施例2）

ホウ酸水溶液に浸漬せず、その他の条件及び工程は、実施例1と同様である。

（比較例）

ホウ酸水溶液にも、カップリング剤にも浸漬せず、その他の条件及び工程は、実施例 1 と同様である。

【 0 0 3 2 】

〔比較結果〕

上記の方法により得られた実施例 1、実施例 2 及び比較例について、初期特性を調べたところ表 1 に示したような結果が得られた。

【表 1】

	ホウ酸浸漬	シランカップリング 剤浸漬	初期特性	
			Cap (μ F)	ESR (Ω / 100kHz)
実施例 1	あり	あり	152	0.021
実施例 2	なし	あり	143	0.021
比較例	なし	なし	132	0.023

【 0 0 3 3 】

表 1 から明らかなように、共にホウ酸に浸漬することなく、カップリング剤に浸漬するか否かが異なる実施例 2 と比較例についてみると、カップリング剤を含有させた実施例 2 は、比較例に比べて静電容量は約 1.08 倍に増大し、ESR は約 91 % に低減した。さらに、ホウ酸を含有させた実施例 1 は、実施例 2 に比べてさらに静電容量が増大した。

また、PVA をバインダーとして含まないセパレータを用いた場合と比較したところ、ショート電圧は 20 V 上昇した。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、セパレータとして、ビニル基を有する化

合物をバインダーとして 1 0 w t % 以上含むセパレータを用い、重合性モノマーと酸化剤を含浸する前に、所定のカップリング剤をコンデンサ素子内に含有させることにより、E S R の低減と、静電容量の向上及び耐電圧の向上を図ることができる固体電解コンデンサの製造方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ESRの低減と、静電容量の向上及び耐電圧の向上を図ることができる固体電解コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 表面に酸化皮膜層が形成された陽極箔と陰極箔を、ビニル基を有する化合物をバインダーとして10wt%以上含むセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に修復化成を施す。そして、所定のカップリング剤を含有させた後、このコンデンサ素子を重合性モノマーと酸化剤の混合液に浸漬し、コンデンサ素子内で導電性ポリマーの重合反応を発生させ、固体電解質層を形成する。そして、このコンデンサ素子を外装ケースに挿入し、開口端部に封口ゴムを装着して、加締め加工によって封止した後、エージングを行い、固体電解コンデンサを形成する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000228578]

出 願 人 履 歴

出 願 人 履 歴

1. 変更年月日

1990年 8月 3日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

氏 名

日本ケミコン株式会社